

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Requested Patent: JP2000282255A

Title: METALLIC SURFACE TREATING METHOD ;

Abstracted Patent: JP2000282255 ;

Publication Date: 2000-10-10 ;

Inventor(s): HORIE HIDEKAZU; KATORI MITSUOMI ;

Applicant(s): NIPPON HYOMEN KAGAKU KK ;

Application Number: JP19990091314 19990331 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification:

C23C22/53 ; C23C22/06 ; C23C22/30 ; C23C28/00 ; C25D3/22 ; C25D3/56 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To apply galvanizing or galvannealing on a metallic material and thereafter to produce a protective film on this plating. SOLUTION: As to this metallic surface treating method, by executing electrolysis with a galvanizing or galvannealing bath contg. zinc, electrically conductive salt and at least one kind selected from the group composed of a silicon compd., an aliphatic amine or a polymer thereof, an alkylene oxide-added compd., a carboxylic compd., a polyvinyl alcohol and the like, and, in the case of the alloy plating, moreover contg. at least one kind selected from the group of iron, cobalt, nickel, trivalent chromium, copper, manganese, aluminum and tin, a substrate is applied with plating of a desired thickness, and after that, by a water base liq. compd. contg. at least one selected from the group composed of Li, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Ce, Sr, Fe, Ni, Al, Si, Co, Be, Mg, Ca, Ba and trivalent chromium, a protective film is formed on the galvanizing or galvannealing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-282255
(P2000-282255A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)	
C 2 3 C	22/53	C 2 3 C	22/53	4 K 0 2 3
	22/06		22/06	4 K 0 2 6
	22/30		22/30	4 K 0 4 4
	28/00		28/00	C
C 2 5 D	3/22	C 2 5 D	3/22	
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 17 頁) 最終頁に続く				

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-91314	(71) 出願人	000232656 日本表面化学株式会社 東京都新宿区市谷本村町2番11号
(22) 出願日	平成11年3月31日 (1999. 3. 31)	(72) 発明者	堀江 秀和 神奈川県茅ヶ崎市萩園1136日本表面化学株式会社内
		(72) 発明者	香取 光臣 神奈川県茅ヶ崎市萩園1136日本表面化学株式会社内
		(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 金属材料に亜鉛又は亜鉛合金めっきを施した後に、該めっき上に保護皮膜を生成する。

【解決手段】 亜鉛、電導塩並びにケイ素化合物、脂肪族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキサイド付加化合物、カルボン酸化合物、ポリビニルアルコール、その他から成る群から選択される少なくとも一種を含有し、更に合金めっきの場合は鉄、コバルト、ニッケル、三価のクロム、銅、マンガン、アルミニウム及びスズから成る群から選択される少なくとも一種を含有する亜鉛又は亜鉛合金めっき浴で、電解を行うことにより前記基材に所望の厚さのめっきを行い、しかる後にLi、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ce、Sr、Fe、Ni、Al、Si、Co、Be、Mg、Ca、Ba及び三価のクロムからなる群から選択される少なくとも一つを含有する水性液状組成物により亜鉛又は亜鉛合金めっき上に保護皮膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛、電導塩並びにケイ素化合物、脂肪族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキサイド付加化合物、カルボン酸化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、単糖類、多糖類、アミノ酸、アミノ酸塩、酸アミド、酸アミド誘導体、脂肪族アルコール、アミノアルコール、アミノアルコールポリマー、界面活性剤、アンモニア及びホウ酸から成る群から選択される少なくとも一種を含有し、更に合金めっきの場合は鉄、コバルト、ニッケル、三価のクロム、銅、マンガ、アルミニウム及びスズから成る群から選択される少なくとも一種を含有する亜鉛又は亜鉛合金めっき浴に導電性の基材を浸漬し、電解を行うことにより前記基材に所望の厚さのめっきを行い、しかる後にLi、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ce、Sr、Fe、Ni、Al、Si、Co、Be、Mg、Ca、Ba及び三価のクロムからなる群から選択される少なくとも一種を含有する水性液状組成物により亜鉛又は亜鉛合金めっき上に保護皮膜を形成する金属表面処理方法。

【請求項2】 前記めっき液が更に適当量のアルデヒドを含有する請求項1に記載の金属表面処理方法。

【請求項3】 前記電導塩が水酸化アルカリ、無機塩酸塩又は無機硫酸塩であり、亜鉛を1～80g/L、電導塩を10～300g/L、ケイ素化合物を0.01～250g/L含有する請求項1又は2に記載の金属表面処理方法。

【請求項4】 脂肪族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキサイド付加化合物、ポリビニルアルコール及び界面活性剤から成る群から選択される少なくとも一種を0.01～50g/L含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の金属表面処理方法。

【請求項5】 1～80g/Lの亜鉛、10～300g/Lの電導塩、並びに0.001～250g/Lのケイ素化合物、40～400g/Lの脂肪族アミン又はそのポリマー、0.5～400g/Lのカルボン酸、カルボン酸塩、0.1～100g/Lの単糖類、多糖類、アミノアルコール、アミノアルコールポリマー、1～150g/Lのアンモニア及び1～100g/Lのホウ酸からなる群から選択される少なくとも一種と、1mg/L～1g/Lの鉄、コバルト、10mg/L～30g/Lのニッケル、10mg/L～30g/Lのマンガ及び1～100g/Lのスズから成る群から選択される少なくとも一種を含有するめっき液に導電性の基材を浸漬し、電解を行うことにより前記基材に所望の厚さのめっきを行い、しかる後にMo、Ti、Fe、Ni、Al、Si、Co、Mg、Ca及び三価のクロムから成る群から選択される少なくとも一種を含有する水性液状組成物により亜鉛又は亜鉛合金めっき上に保護皮膜を形成する金属表面処理方法。

【請求項6】 前記保護皮膜を形成後、前記基材を更に

コーティング処理液に浸漬し、乾燥することにより、無機、有機若しくは有機無機複合のコーティング皮膜又はこれらの多層コーティング皮膜を形成する請求項1～5のいずれか一項に記載の金属表面処理方法。

【請求項7】 前記コーティング処理液がシリカ化合物を含む請求項6に記載の金属表面処理方法。

【請求項8】 前記保護皮膜を形成するための水溶性組成物がA)三価のクロムの供給源、B)酸化性物質の供給源、及びC)リンの酸素酸、酸素酸塩又はこれらの無水物を含有する請求項1～7のいずれか一項に記載の金属表面処理方法。

【請求項9】 前記保護皮膜を形成するための水溶性組成物が三価クロムイオン並びに塩素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン及び酢酸イオンから成る群から選択される少なくとも一種を含有する請求項1～7のいずれか一項に記載の金属表面処理方法。

【請求項10】 前記保護皮膜を形成するための水溶性組成物がTi、Fe、Ni、Al、Si、Co、Mg及びCaから成る群から選択される少なくとも一種を含有し、更に塩素、フッ素、硝酸イオン、硫酸イオン及び酢酸イオンから成る群から選択される少なくとも一種を含有する請求項1～7のいずれか一項に記載の金属表面処理方法。

【請求項11】 前記保護皮膜を形成するための水溶性組成物が、更にアミン、アミド及びこれらの誘導体、尿素、チオ尿素及びこれらの誘導体、カルボン酸、シリカ化合物、界面活性剤、Na、K、Cu並びにAgから成る群より選択される少なくとも一種を含有する請求項1～10のいずれか一項に記載の金属表面処理方法。

【請求項12】 1～80g/Lの亜鉛、10～300g/Lの水酸化アルカリ及び0.4～40g/Lの脂肪族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキサイド化合物、0.5～400g/Lのカルボン酸化合物及び0.01～50g/Lのポリビニルアルコールから成る群から選択される少なくとも一種を含有し、更に合金めっきの場合は合金成分として1mg/L～1g/Lの鉄、コバルト、10mg/L～30g/Lのニッケル、10mg/L～30g/Lのマンガ及び1～100g/Lのスズから成る群から選択される少なくとも一種を含有する亜鉛又は亜鉛合金めっき浴に導電性の基材を浸漬し、前記基材に所望の厚さのめっきを行い、しかる後にA)三価のクロムの供給源、B)酸化性物質の供給源、及びC)リンの酸素酸、酸素酸塩又はこれらの無水物を含有する水溶性組成物により亜鉛又は亜鉛合金めっき上に保護皮膜を形成する金属表面処理方法。

【請求項13】 前記亜鉛又は亜鉛合金めっき浴が更に0.001～250g/Lのケイ素化合物を含有する請求項12に記載の金属表面処理方法。

【請求項14】 1～80g/Lの亜鉛、10～300g/Lの水酸化アルカリ及び0.4～40g/Lの脂肪

族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキシド化合物、0.5~400g/Lのカルボン酸化合物及び0.01~50g/Lのポリビニルアルコールから成る群から選択される少なくとも一種を含有し、更に合金めっきの場合は合金成分として1mg/L~1g/Lの鉄、コバルト、10mg/L~30g/Lのニッケル、10mg/L~30g/Lのマンガン及び1~100g/Lのスズから成る群から選択される少なくとも一種を含有する亜鉛又は亜鉛合金めっき浴に導電性の基材を浸漬し、前記基材に所望の厚さのめっきを行い、しかる後に三価クロムイオン並びに塩素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン及び酢酸イオンから成る群から選択される少なくとも一種を含有する水溶性組成物により亜鉛又は亜鉛合金めっき上に保護皮膜を形成する金属表面処理方法。

【請求項15】 前記亜鉛又は亜鉛合金めっき浴が更に0.001~250g/Lのケイ素化合物を含有する請求項14に記載の金属表面処理方法。

【請求項16】 前記保護皮膜を形成後、前記基材を更にコーティング処理液に浸漬し、乾燥することにより、無機、有機若しくは有機無機複合のコーティング皮膜又はこれらの多層コーティング皮膜を形成する請求項12~15のいずれか一項に記載の金属表面処理方法。

【請求項17】 前記コーティング処理液がシリカ化合物を含む請求項12~16のいずれか一項に記載の金属表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、金属材料に亜鉛又は亜鉛合金めっきを施した後に、この亜鉛又は亜鉛合金めっき上に保護皮膜を生成せしめる技術に関する。特に、亜鉛めっきと保護皮膜を生成させることの相乗効果により処理物の特性を向上させる。

【0002】

【従来の技術】 亜鉛による鉄系材料の犠牲防食は最も効果的で経済的であるため、多くの鉄系材料は亜鉛又は亜鉛合金により被覆されており、建材、自動車、家電などの広い分野で利用されている。鉄系材料に亜鉛を被覆する方法は種々存在するが、めっきとしては溶融した亜鉛または亜鉛合金に基材を浸漬することによりめっき皮膜を形成する溶融亜鉛めっき、水溶液中に溶解させた金属亜鉛を電解により析出させ、めっき皮膜を形成する電気亜鉛めっきに大別できる。更に電気亜鉛めっきはめっき液の液性により酸性浴、アルカリ性浴に分類される。酸性浴には硫酸浴、塩化アンモン浴、塩化カリ浴、塩化アンモン・カリ折衷浴等、アルカリ浴にはシアン浴、ジネケート浴等が存在し、各々の特徴により使い分けられている。亜鉛による犠牲防食は、亜鉛及び鉄が接触した状況下で電池が形成され、卑な金属である亜鉛が陽極となり溶解することにより鉄の溶解を抑制するものである。

よって、犠牲防食効果は、亜鉛の消失と同時に終了するため、効果の持続には亜鉛層の溶解の抑制が必要である。亜鉛層の溶解抑制を行わない場合、亜鉛めっきされた鉄系材料・部品の、亜鉛の錆である白錆がすぐに発生してしまう。

【0003】 亜鉛合金めっきは、亜鉛と他の金属を合金化してめっきをすることにより、亜鉛層の特性を変化させ、溶解を抑制する方法であり、特公昭63-19600、特公平3-38351、特開昭62-238387、特開昭62-287092、特開平1-219188、特開平1-298192、特開平2-118094、特開平2-282493、特開平5-112889等、多くの浴や方法が開示されている。これにより亜鉛層の保護を行わない場合の防錆力（裸耐食性）は通常の亜鉛めっきよりも向上する。しかしながら、亜鉛合金めっきをしても実用上十分な防錆力を得るには、クロメート処理をはじめとする保護処理を併用する必要があるのが現実である。

【0004】 亜鉛、亜鉛合金めっきに通常施される亜鉛層の保護方法としてリン酸塩皮膜処理とクロメート皮膜処理があり、クロメート皮膜処理は更に電解クロメート処理、塗布型クロメート処理、反応型クロメート処理の3種類に分類される。クロメート処理は亜鉛に限らずアルミニウムやカドミニウム、マグネシウムなどにも施される。リン酸塩処理は特開平3-107469に示されるように40~50℃あるいは75℃付近まで加温された皮膜形成成分である亜鉛イオンとリン酸イオン並びにエッチング剤あるいは皮膜緻密化剤としてのフッ素イオンあるいは錯フッ化物イオンを必須成分とする処理液に浸漬し皮膜生成後、水洗した後乾燥を行う処理である。この方法で得られた皮膜の表面状態はリン酸亜鉛の針状結晶が折り重なるように生成された凸凹の激しいものであり、この表面状態が、この皮膜の目的である塗装の密着性の向上あるいは塗装後の耐食性向上に寄与している。しかしながらこの皮膜は未塗装時防錆力（耐食性）が著しく不足している上、処理外観は無光沢の灰色~灰白色で装飾性に乏しく、単独での使用は美観上好ましくないため、加工品などの部分塗装品や塗装を施さない品物には適さない欠点がある。リン酸塩皮膜はこのままでは塗装密着性に乏しく、ブリストと呼ばれる不良が発生し耐食性も不十分であるため化成後シーリングと呼ばれる後処理を行わなければならないが、この後処理剤の主成分はクロム酸（六価クロム）であり、リン酸塩皮膜も近年問題になっている六価クロムの人体や環境への悪影響の問題から逃れられない。また、リン酸塩皮膜は、フッ素イオンあるいは錯フッ化物イオンを含有しないと皮膜生成しないためこれらの物質が必須成分であるが、これらの物質は腐食性が強く、排出規制物質でもある。更に処理温度が高く、加温のための設備やコストがかかる欠点を持っている。

【0005】一方、クロメート皮膜はリン酸塩皮膜より未塗装でも耐食性に優れているが、クロメート処理はいずれも有害な六価クロムを使用するため処理液のみならず処理品から溶出する六価クロムが人体や環境へ悪影響があるとして、近年、大きな問題となっている。これはクロメート皮膜が皮膜中の六価クロムにより、耐食性を発揮する皮膜である以上、如何ともしがたい問題である。このほかの問題として、電解クロメート処理は、電解によりクロメート皮膜を生成するため、常にツキマワリの問題が付いて回り、均一な皮膜生成が困難であり、電流密度による品質（性能）のバラツキが生じる可能性がある。また電解中に生じるクロムミストは他の方法より深刻な公害問題となり得る。塗布型クロメート処理はクロム酸を主成分とする酸性水溶液を金属表面に塗布した後、水洗せずに加熱乾燥する方法である。塗布型であるため電解クロメート同様に複雑な形状に不向きであり、均一な厚みでの塗布を行うには対象物の制限を受けるが鋼板などへの適用へは支障がない。これに対し反応型クロメートは外観の均一性や複雑な形状の品物への適用性に優れており、安定した耐食性が得られ、塗装下地だけでなく単独で 사용되는場合が多いが、六価クロムの公害上の問題を残している。

【0006】このような状況の中、近年、六価クロムを使用しない防錆皮膜が多く提案されている。特表平7-504942にはモリブデン酸塩及びこれとヘテロポリモリブデン酸塩を形成することが出来る化合物を含む水溶液で処理することにより、薄い皮膜を金属表面に生成させることにより耐食性を向上させる方法が開示されている。また、特開平9-95796にはバナジウム酸塩及び／又は無機酸のバナジウム塩と、還元力を有する有機酸とを含有し、pHが7以上の処理液中で陰極電解を行うことにより金属表面に耐食性皮膜を得る方法、特開平9-53192には（A）酸化性物質、（B）ケイ酸塩及び／又は二酸化珪素、及び（C）Ti、Zr、Ce、Sr、V、W、Moの金属カチオン、それらのオキシ金属アニオン及びフルオロ金属アニオンからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属イオンを含有する液体防錆皮膜組成物により金属基体上に防錆皮膜を得る方法が開示されている。しかし、これらの防錆皮膜は六価クロムを使用していない点では公害上の問題を改善しているものの、実際の耐食性は従来の六価クロムを使用したクロメート皮膜と比較すると非常に低く、工業製品として実用に耐え得るレベルには達していない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】亜鉛めっきの防錆力の評価の一つに塩水噴霧試験（JIS Z 2371）での白錆（亜鉛の錆）発生時間と赤錆（鉄素地の錆）発生時間がある。白錆発生時間は良好な外観を維持できる能力を評価することが出来るが、白錆が発生しても鉄素地には腐食が進行していないため、鉄を腐食から守るとい

う亜鉛めっき本来の機能は評価することが出来ない。亜鉛の腐食が進行し、腐食が鉄素地に達したとき赤錆が発生する。すなわち、赤錆発生時間によりめっきの鉄に対する防錆力を評価することが出来る。現在は美しい外観と良好な耐食性の維持が求められているため、白錆、赤錆両発生時間が出来るだけ長いことが望ましい。従来技術である亜鉛めっき上の六価クロムを用いたクロメート皮膜は、この点で非常に高い性能を有している。しかし、本発明以外の亜鉛、亜鉛合金めっき上に六価クロムを含有しない保護処理を施した場合、ある程度の防錆力は得ることが出来るが、白錆発生時間、赤錆発生時間ともに亜鉛めっき上の六価クロムを用いたクロメート皮膜と比較すると非常に低く、工業製品としては実用に耐え得るレベルには達していない。めっき膜厚を厚くすることにより赤錆発生時間を長くすることは可能であるが、従来の亜鉛めっき上のクロメート皮膜と同等の性能を得るためには従来比で4～5倍、場合によっては10倍以上ものめっき膜厚を必要とする。これでは寸法精度を要求される部品には適用不可能であるし、生産性も悪く、コストが上昇し、エネルギー消費が激しく、亜鉛資源の無駄遣いとなる問題がある。

【0008】本発明の目的は特定の亜鉛めっき及び亜鉛合金めっきと特定の六価クロムを使用しない防錆皮膜を施すことの相乗効果により、生産性が低下し、コストが上昇する10倍近いめっき厚さを必要とせず、かつ猛毒の六価クロムを使用することなく、亜鉛資源を有効に利用し、工業製品として広い適用範囲を持ち、実用に耐え得るレベルの表面処理を、生産性を低下させることなく生産する金属表面処理システムを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者が鋭意研究した結果、従来技術による問題は、亜鉛、電導塩並びにケイ素化合物、脂肪族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキサイド付加化合物、カルボン酸化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、単糖類、多糖類、アミノ酸、アミノ酸塩、酸アミド、酸アミド誘導体、脂肪族アルコール、アミノアルコール、アミノアルコールポリマー、界面活性剤、アンモニア及びホウ酸から成る群から選択される少なくとも一種を含有し、更に合金めっきの場合は鉄、コバルト、ニッケル、三価のクロム、銅、マンガン、アルミニウム及びスズから成る群から選択される少なくとも一種を含有する亜鉛又は亜鉛合金めっき浴に導電性の基材を浸漬し、電解を行うことにより前記基材に所望の厚さのめっきを行い、しかる後にLi、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ce、Sr、Fe、Ni、Al、Si、Co、Be、Mg、Ca、Ba及び三価のクロムからなる群から選択される少なくとも一種を含有する水性液状組成物により亜鉛又は亜鉛合金めっき上に保護皮膜を形成することにより解決することが判明した。また、保護皮膜上に有機、

無機若しくは有機無機複合コーティング又はこれらの多層コーティング皮膜を施すことにより更なる耐食性の向上が得られることが判明した。

【0010】

【発明の実施の形態】効果の実績による好ましい前記ケイ素化合物の例としては特開平8-209393に記載されているように、コロイダルシリカ、パウダー状で水に分散されるとコロイダルシリカになるもの、ケイ酸塩（一般式 $m\text{MO}_x/n\text{SiO}_2$ ：Mは金属、m、nは自然数、xは1又は2）などほとんどのケイ素化合物が使用でき、例えば三号ケイ酸ソーダなどが使用可能である。

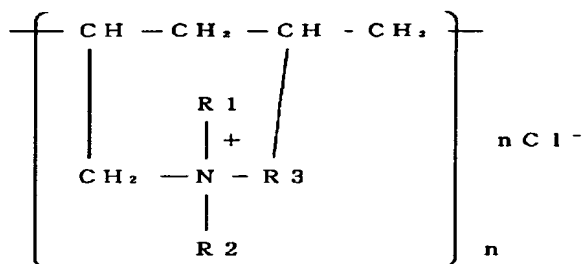
【0011】脂肪族アミンの例としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジアミノブタン、テトラメチルジアミノブタン、ジアミノプロパン、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、ジメチルプロピ

レンジアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、イミダゾール、メチルイミダゾール、ジメチルイミダゾール、ピリジン、アミノピリジン、アミノエチルピリジン、ピペラジン、アミノピペラジン、アミノエチルピペラジン、モルホリン、アミノプロピルモルホリン、ピペリジン、モノメチルピペリジン、アミノエチルピペリジン、尿素、ピロリジン、チオ尿素及びその誘導体等が使用可能である。

【0012】脂肪族アミンのポリマーの例としては、前記脂肪族アミンとエピクロルヒドリンの反応物、ポリエチレンジアミン、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、構造式(1)

【0013】

【化1】

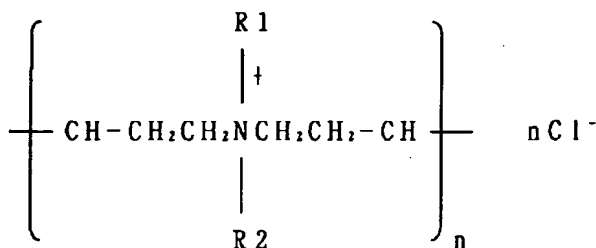


【0014】(式中、R1、R2はそれぞれ水素、メチル、エチル、ブチル又はイソブチルを表し、R3は CH_2 、 C_2H_4 又は C_3H_6 を表す)で表されるポリマー、構

造式(2)

【0015】

【化2】

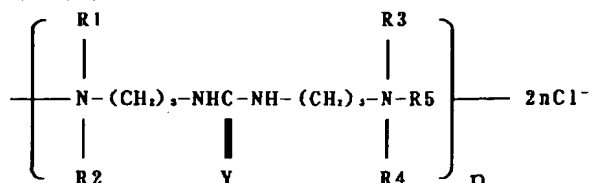


【0016】(式中、R1、R2は水素、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Xは0~5) 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCC}(\text{H}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Xは0~5)を表す)で表されるポ

リマー、構造式(3)

【0017】

【化3】



【0018】(式中、R1、R2、R3及びR4はそれぞれ水素、メチル、エチル、イソプロピル、2-ヒドロ

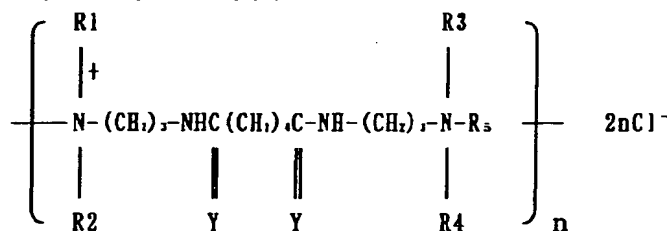
キシエチル $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Xは0~6) 又は2-ヒドロキシエチル $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}$

$\text{CH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Xは0~6)を表し、R5は $(\text{C}\text{H}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$
 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$ 又は $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}$
 $\text{H}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2$ を表し、nは1以上であり、Y

はS又はOである)で表されるポリマー、構造式(4)

【0019】

【化4】

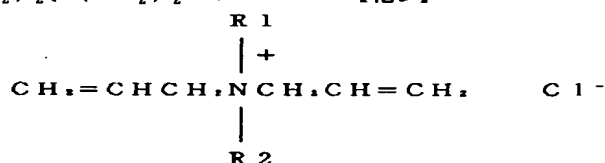


【0020】(式中、R1、R2、R3及びR4はそれぞれ水素、メチル、エチル、イソプロピル、2-ヒドロキシルエチル- $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$
 (Xは0~6)又は2-ヒドロキシルエチル- CH_2C
 $\text{H}_2(\text{OCCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Xは0~6)を表し、R
 5は $(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$

$(\text{CH}_2)-\text{O}-(\text{CH}_2)_2$ 又は $\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2$ を表し、nは1以上であり、YはS又はOである)で表されるポリマー、構造式(5)

【0021】

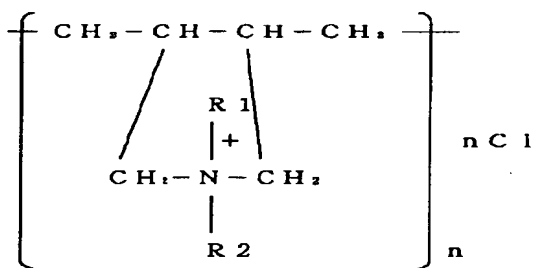
【化5】



【0022】(式中、R1及びR2はそれぞれ水素、メチル、エチル、イソプロピル、ブチル、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Xは0~5)又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$ (Xは0~5)を表し、nは1以上であり、YはO又はSである)をモノマーとするポリマー、構造式(6)

【0023】

【化6】

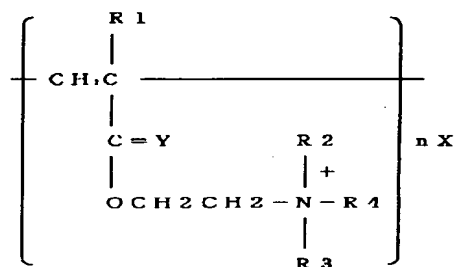


【0024】(式中、R1及びR2はそれぞれ水素又は炭素数が10以下のアルキル基を表す)で表されるポリ

マー、構造式(7)

【0025】

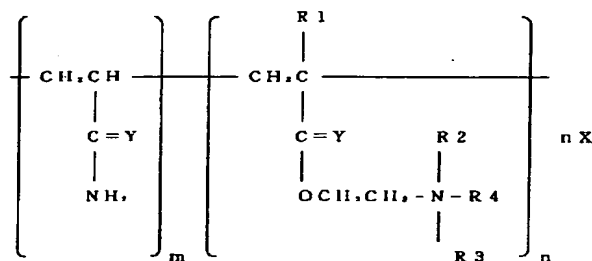
【化7】



【0026】(式中、R1、R2、R3及びR4はそれぞれ水素又は炭素数が5以下のアルキル基を表し、Xは無機陰イオンを表し、YはS又はOを表す)で表されるポリマー、及び構造式(8)

【0027】

【化8】



【0028】(式中、R1、R2、R3及びR4はそれぞれ水素又は炭素数が5以下のアルキル基を表し、Xは無機陰イオンを表し、YはS又はOを表す)で表されるポリマー等が使用可能である。前記構造式(1)のポリマーの例として旭電工業(株)から市販されている「アデカカチオエース(商標)PD-50」、前記構造式(2)のポリマーの例としてはローヌ・プーラン社から市販されている「MIRAPOL(商標)100」、前記構造式(3)のポリマーの例としては「MIRAPOL(商標)WT」、前記構造式(4)のポリマーの例としては「MIRAPOL(商標)AD-1」、前記構造式(5)のポリマーの例としては「MIRAPOL(商標)550」などがある。めっき浴中のこれらのポリマーの総量は1~50g/Lが好ましい。

【0029】アルキレンオキサイド付加化合物の例としては、β-ナフトールエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールプロピレンオキサイド付加物、エチレンジアミンエチレンオキサイド付加物、エチレンジアミンプロピレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアミンエステル、プロピレンオキサイドエチレンオキサイドブロックポリマー、ポリオキシエチレンソルビタンエステル、ステアリン酸エチレンオキサイド付加物、ステアリン酸プロピレンオキサイド付加物、ラウリン酸エチレンオキサイド付加物、オレイン酸エチレンオキサイド付加物、オレイン酸プロピレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が使用可能である。

【0030】カルボン酸化合物の例としてはグルコン酸、酒石酸、エチレンジアミン四酢酸、プロピオン酸、アスパラギン酸、酪酸、酢酸、安息香酸、アルギン酸、アスコルビン酸、ニコチン酸、キノリン酸、サリチル酸、シュウ酸、ソルビン酸、ヘプトン酸、ベラトル酸、アクリル酸、乳酸、没食子酸、グルタル酸、グルタミン酸、クエン酸、及び/又はこれらの塩や誘導体などが使用可能である。ポリビニルアルコール及びポリビニルア

ルコール誘導体の例としては市販のポリビニルアルコール、たとえばボパール205(株)クラレ製)やこれらの酸化物、誘導体などが使用可能である。

【0031】単糖類の例としてはグルコース、フルクトース、マンノース、ガラクトース、タガトース、ソルボーズ、キシロース、アラビノース、リブロース、キシロース、リキソース、リボース、デオキシリボース等が使用可能である。多糖類の例としてはデンプン、セルロース、グリコーゲン、カロニン、ラミナラン、デキスロラン、イヌリン、レバン、ゾウゲヤシマンナン、キシラン、ベクチン酸、グアラン、コンニャクマンナン、ヘパリン、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、メスキットガム、ガッチガム、アラビアゴムなどが使用可能である。アミノ酸、アミノ酸塩の例としてはグルコサミン、ガラクトサミン、アラニン、セリン、アミノ酪酸、トレオニン、バリン、ノルバニン、ロイシン、イソロイシン、シトルリン、フェニルアラニン、チロシン、ジヨードチロシン、ジオキシフェニルアラニン、ジプロムチロシン、アロリン、オキシアロリン、トリアトファン、システイン、シスチン、メチオニン、アルギニン、リジン、オキシリジン、オルニチン、カナバミン、ヒスチジン、これらのナトリウム塩、カリウム塩等が使用可能である。

【0032】酸アミド及び酸アミド誘導体の例としてはグルコン酸アミド、酒石酸アミド、プロピオン酸アミド、アスパラギン酸アミド、酪酸アミド、酢酸アミド、安息香酸アミド、アルギン酸アミド、アスコルビン酸アミド、ニコチン酸アミド、キノリン酸アミド、サリチル酸アミド、シュウ酸アミド、ソルビン酸アミド、ヘプトン酸アミド、ベラトル酸アミド、アクリル酸アミド、乳酸アミド、没食子酸アミド、グルタル酸アミド、グルタミン酸アミド、クエン酸アミド及びこれらの誘導体などが使用可能である。

【0033】脂肪族アルコールの例としてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、メチレンジオール、エチレンジオール、プロピレンジオール、ブチレンジオール、ペンタレンジオール、ヘキサレンジオール、ヘプタレンジオール、オクタレンジオール、ノナンレンジオール、デカンレンジオール、ウンデカンジオー

ル、ドデカンジオール等が使用可能である。アミノアルコール、アミノアルコールポリマーの例としてはアミノエチルエタノールアミン、アミノプロピルアルコール等及びこれらとエビハロヒドリンの反応物等が使用可能である。

【0034】界面活性剤の例としてはジオクチルスルホコハク酸及びその塩、アルキルフェノールエーテルサルフェート及びその塩、ドデシルベンゼンスルホン酸及びその塩、アルキルフェノキシポリオキシアルキレンエチルスルホン酸及びその塩、高級アルコールのポリオキシアルキレンエチルスルホン酸及びその塩等の陰イオン性界面活性剤、N, N, N-トリアルキルアンモニウムクロライド、N, N-ジアルキルアンモニウムクロライド、N-モノアルキルアンモニウムクロライド等の陽イオン性界面活性剤等が使用可能である。

【0035】電導塩としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化アンモニウム、塩化カリウム等が使用可能である。アルデヒドとしてはバニリン、ベンズアルデヒド、エチルバニリン、ペラトルアルデヒド、アニスアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、ヘリオトロピンが比較的良好な光沢を付与するものであり、0.001~50 g/L、好ましくは10~5000 mg/L存在するめっき液により良好なめっき皮膜が提供される。

【0036】合金めっきにする場合は鉄、コバルト、ニッケル、三価のクロム、銅、マンガン、アルミニウム、スズから成る群から選択される少なくとも一種が含まれるが、特に鉄、コバルト1 mg/L~1 g/L、ニッケル10 mg/L~30 g/L、マンガン10 mg/L~30 g/L、スズ1~100 g/L、三価のクロム、銅、アルミニウム1 mg/L~10 g/Lの範囲で少なくとも一種が含まれるのが適当である。

【0037】それぞれの量は亜鉛めっきか亜鉛合金めっきかで異なり、亜鉛合金めっきにおいても合金成分により適当な共析比率が異なるため、それぞれに成分量が異なり一概には決定できない。例えば亜鉛めっきの場合、アルカリ浴では亜鉛5~20 g/L、水酸化ナトリウム90~150 g/L、酸性浴では亜鉛10~40 g/L、塩化アンモニウム、塩化カリウムのどちらか一方又は併用する場合は両者の合計が100~250 g/Lが一般的に良好な皮膜が得られる範囲である。又、亜鉛-鉄合金めっきの場合、亜鉛6~20 g/L、鉄1 mg/L~1 g/L、水酸化ナトリウム85~150 g/Lが均一な皮膜を得るのに一般的な範囲である。いずれの場合も電流密度や浴温などの条件の影響を受けるため一概に決めることは出来ない。合金成分の供給方法に制限はなく、硫酸鉄、塩化鉄、硫酸コバルト、塩化コバルト、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸マンガ、塩化マンガ、スズ酸ソーダ、スズ酸カリ、硫酸スズ、硫酸クロム、塩化クロム、硝酸クロム、硫酸銅、

塩化銅、炭酸銅、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の塩で供給できる。

【0038】それぞれの成分のめっき液中における働きは以下の通りである。亜鉛及び合金成分は析出金属として働き、導電塩は電解の際にめっき液に導電性を寄与する。前記ケイ素化合物、脂肪族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキサイド付加化合物、カルボン酸化合物、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール誘導体、単糖類、多糖類、アミノ酸、アミノ酸塩、酸アミド、酸アミド誘導体、脂肪族アルコール、アミノアルコール、アミノアルコールポリマー、界面活性剤、アンモニア、ホウ酸は添加することによりめっき外観において均一な光沢、レベリング、均一電着性、ツキマワリ性等亜鉛めっきの基本的な要求特性を向上するとともに、浴中の不純金属の影響を抑えるものである。更に合金めっきの場合は添加金属を浴中で安定させ、均一な比率での析出を可能にするものである。

【0039】また従来のめっき浴は温度に対して弱く、浴温が30℃を超えると均一電着性に乏しい、光沢が不足しためっき外観となるが、本発明は30℃を超えるめっき条件でも十分に実用に耐えるものである。

【0040】これらの他にも本発明は従来の亜鉛めっきの他の特性も改善されている。例えばツキマワリ性は外観の光沢などと比べ直接目に付かないため見落とされがちであるが、亜鉛めっきを評価するに当たり無視できない重要な性能である。ツキマワリ性とはより低い電流密度域においても有効なめっきを得られる能力である。近年、クロメート処理の六価クロムが人間の健康や環境に悪影響を与えると問題視され、六価クロムを全く含まない化成皮膜が数多く提案されているが、これらのほとんどは化成力、耐食性において従来のクロメート処理に比べ劣っているものがほとんどであるため、トータルな耐食性を維持するために、より低電流密度にまでめっきを電着させる能力への要求度は日を追う毎に強くなっており、本発明はこの要求を十分に満たすものである。また、本発明では、この能力に限らず、ビット防止やレベリング性などの特性においても、従来の亜鉛めっきを大きく改善するものである。また、これらの浴の中でも特に、導電性塩に水酸化アルカリを含有し、0.4~40 g/Lの脂肪族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキサイド化合物、0.5~400 g/Lのカルボン酸化合物、0.01~50 g/Lのポリビニルアルコールから成る群から選択される少なくとも一種を含有し、合金めっきの場合は合金成分として1 mg/L~1 g/Lの鉄、コバルト、10 mg/L~30 g/Lのニッケル、10 mg/L~30 g/Lのマンガ、1~100 g/Lのスズから成る群から選択される少なくとも一種を含有する亜鉛又は亜鉛合金めっき浴を用いることによりもっとも良好な上記各特性を得ることが可能になる。

【0041】この改質された亜鉛めっき上に更にLi、

Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ce、Sr、Fe、Ni、Al、Si、Co、Be、Mg、Ca、Ba及び三価のクロムから成る群から選択される少なくとも一種の金属を含有する水性液状組成物により保護皮膜を形成すると、本発明以外の亜鉛めっき上に形成した場合と比較して、大幅に耐食性が向上する。これらの水溶性組成物の中でもA)三価のクロムの供給源、B)酸化性物質の供給源、C)リンの酸素酸、酸素酸塩又はこれらの無水物を含有するものや、三価クロムイオン並びに塩素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン及び酢酸イオンから成る群から選択される少なくとも一種を含有するものにより保護皮膜を形成することが特に効果的である。

【0042】また、この保護皮膜を形成するにあたり、用途に応じてめっき行程と保護皮膜形成行程の間に活性化処理やフラッシュめっきなどの行程を加えることが出来る。活性化処理とは保護皮膜の化成を促進し、また、めっきへの密着性を向上させるために保護皮膜形成行程の前に薄い硝酸、塩酸、硫酸、過酸化水素等にめっきを浸漬し、めっき表面を活性化させることをいい、フラッシュめっきとは通常のめっき行程の後に保護皮膜が化成しやすい組成のめっきを短時間施すことにより、保護皮膜の化成を促進させ、また、めっきへの密着性を向上させる処理方法である。

【0043】水性液状組成物は三価クロムイオン0.01~100g/L、硝酸イオン及び/又はフッ素イオン0.01~100g/L及びリンの酸素酸イオンを0.1~200g/L含み、pHを0.5~4、浴温を5から50℃に調整したものや、三価クロムイオン0.01~150g/L並びに塩素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオンから成る群から選択される少なくとも一種を0.01~100g/L含み、pHを0.5~4、浴温を5から60℃に調整したものや、三価クロム、Mo、Ti、Al、Si、Fe、Ni、Mg、Ca、Coから選択される一種以上0.01~100g/L、硝酸イオン、硫酸イオン、フッ素イオン、リン酸イオンから選択される一種以上0.1~200g/L含み、pHを0.5~4、浴温を5から80℃に調整したものをを用いると、特に良好な耐食性が得られる。

【0044】Li、Mo、W、V、Nb、Ta、Ti、Zr、Ce、Sr、Fe、Ni、Al、Si、Co、Be、Mg、Ca、Ba及び三価のクロムの供給源としてはこれらを含む任意の化合物を使用することが可能である。たとえば、水酸化リチウム、塩化リチウム、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カルシウム、塩化モリブデン、チオモリブデン酸アンモニウム、塩化タングステン、けいタングステン酸、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸カルシウム、タングステン酸

ナトリウム、リンタングステン酸、リンタングステン酸アンモニウム、リンタングステン酸ナトリウム、酸化バナジウム、バナジン酸、バナジン酸アンモニウム、バナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、塩化ニオブ、ヘキサフルオロニオブ酸アンモニウム、塩化タンタル、タンタルメチレート、塩化チタン、硫酸チタン、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム、塩化セリウム、硝酸セリウム、酢酸セリウム、シュウ酸セリウム、硝酸アンモニウムセリウム、塩化ストロンチウム、ギ酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、シュウ酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、塩化鉄、シュウ酸鉄、硝酸鉄、ピロリン酸鉄、ナフテン酸鉄、硫酸鉄、硫酸アンモニウム鉄、リン酸鉄、安息香酸ニッケル、塩化ニッケル、クエン酸ニッケル、酢酸ニッケル、次亜リン酸ニッケル、臭化ニッケル、シュウ酸ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硫酸アンモニウムニッケル、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、臭化アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ホウ酸アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、硫酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、コロイダルシリカ、塩化コバルト、ギ酸コバルト、酢酸コバルト、シュウ酸コバルト、硝酸コバルト、ステアリン酸コバルト、炭酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸アンモニウムコバルト、塩化ベリリウム、硫酸ベリリウム、安息香酸マグネシウム、塩化マグネシウム、過塩素酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、臭化マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、乳酸マグネシウム、フッ化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アンモニウムマグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アンモニウムマグネシウム、亜硝酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、塩化カルシウム、過酸化カルシウム、ギ酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グリセリン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、酢酸カルシウム、サリチル酸カルシウム、次亜塩素酸カルシウム、臭化カルシウム、シュウ酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、乳酸カルシウム、リン酸カルシウム、ピロリン酸カルシウム、ホスフィン酸カルシウム、ヨウ化カルシウム、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム、炭酸バリウム、塩化クロム(III)、酢酸クロム(III)、臭化クロム(III)、硝酸クロム(III)、硫酸クロム(III)、硫酸アンモニウムクロム(III)、リン酸クロム(III)等が使用可能である。

【0045】硝酸イオンの供給源はこれを含む任意の化合物、例えば、硝酸、硝酸亜鉛、硝酸アンモニウム、硝酸アンモニウムセリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ウラニル、硝酸カリウム、硝酸カルシウ

ム、硝酸ナトリウム、硝酸クロム(III)、硝酸ジルコニウム、硝酸ストロンチウム、硝酸セシウム、硝酸セリウム、硝酸セリウムアンモニウム、硝酸タリウム、硝酸鉄、硝酸銅、硝酸ナトリウム、硝酸ニッケル、硝酸ネオジウム、硝酸パラジウム、硝酸バリウム、硝酸ビスマス、硝酸マグネシウム、硝酸ユウロピウム、硝酸ランタン、硝酸リチウム、硝酸ルビジウム、硝酸ロジウム等が使用可能である。

【0046】フッ素の供給源はこれを含む任意の化合物、例えば、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、フッ化亜鉛、フッ化イットリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化クロム(III)、フッ化ジルコニウムカリウム、フッ化水素カリウム、フッ化ストロンチウム、フッ化セシウム、フッ化チタンカリウム、フッ化銅フッ化ナトリウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化ランタン、フッ化リチウム等が使用可能である。

【0047】リンの酸素酸イオンの供給源はこれを含む任意の化合物、例えば、亜リン酸、亜リン酸カルシウム、亜リン酸二カリウム、グアニジンリン酸塩、グリセロリン酸、グリセロリン酸カルシウム、グリセロリン酸ナトリウム、次亜リン酸、次亜リン酸アンモニウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ニッケル、タングストリン酸ナトリウム、ナフチルリン酸ナトリウム、二リン酸ナトリウム、ピロリン酸、ピロリン酸亜鉛、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸カルシウム、ピロリン酸鉄(III)、ピロリン酸銅(II)、ピロリン酸ナトリウム、フェニルリン酸ナトリウム、メタリン酸、メタリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、リン酸アルミニウムマグネシウム、リン酸一アンモニウム、リン酸一ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム、リン酸グアニジウム、リン酸クロム(III)、リン酸三アンモニウム、リン酸三カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二アンモニウムナトリウム、リン酸水素カルシウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素バリウム等が使用可能である。

【0048】塩素イオン、硫酸イオン、酢酸イオンの供給源はこれを含む任意の化合物、例えば塩酸、硫酸、酢酸、金属の塩化物、金属の硫酸塩、金属の酢酸塩等が使用可能である。また、上記水性液状組成物が、更に前述のアミン、アミド及びこれらの誘導体、尿素、チオ尿素及びこれらの誘導体、前述のカルボン酸、シリカ化合物、界面活性剤、Na、K、Cu、Agから成る群より選択される少なくとも一種を含有すると更に良好な耐食性を得ることが可能になる。

【0049】この様に形成した亜鉛めっきとその上の保護皮膜に更に無機、有機若しくは無機有機複合コーティング皮膜又はこれらの多層コーティング皮膜を施すと、

より一層耐食性が向上する。特にコーティング処理液中にシリカ化合物を0.1~50%含むもので処理したものの耐食性が良好である。シリカ化合物の種類は任意のもので良く、例えば、各種コロイダルシリカ、各種ケイ酸ソーダ等が使用可能である。

【0050】以上のものはいずれも六価クロムを用いずに従来のクロメート皮膜と同等以上の耐食性を得るのに有効であるが、その中でも特に1~80g/Lの亜鉛、10~300g/Lの水酸化アルカリ及び0.4~40g/Lの脂肪族アミン又はそのポリマー、アルキレンオキサライド化合物、0.5~400g/Lのカルボン酸化合物、0.01~50g/Lのポリビニルアルコールから成る群から選択される少なくとも一種を含有し、更に合金めっきの場合は合金成分として1mg/L~1g/Lの鉄、コバルト、10mg/L~30g/Lのニッケル、10mg/L~30g/Lのマンガン、1~100g/Lのスズから成る群から選択される少なくとも一種を含有する亜鉛又は亜鉛合金めっき浴に導電性の基材を浸漬し、前記基材に所望の厚さのめっきを行い、しかる後にA)三価のクロムの供給源、B)酸化性物質の供給源、並びにC)リンの酸素酸、酸素酸塩又はこれらの無水物を含有する水溶性組成物又は三価クロムイオン並びに塩素イオン、フッ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、及び酢酸イオンから成る群から選択される少なくとも一種を含有する水溶性組成物により前記めっき上に保護皮膜を形成するのが効果的である。また、更にこの保護皮膜上に無機、有機若しくは有機無機複合のコーティング皮膜又はこれらの多層コーティング皮膜を形成すると大幅に耐食性が向上する。コーティング処理液中にシリカ化合物を0.1~50%含むと尚一層耐食性が向上する。

【0051】すなわち、前述の特定の浴組成及び/又は特定の添加剤を含むめっき浴に導電性の基材を浸漬し、前記基材に所望の厚さの亜鉛又は亜鉛合金めっきを行い、しかる後に前述の特定の水性液状組成物により保護皮膜を形成すると、めっきの均一電着性の高さ、レベリング性、ツキマワリ性の良さにより、保護皮膜の均一な生成を促すことから、保護皮膜自体の耐食性能をフルに引き出すことが可能となり、六価クロムを使用しなくても従来のクロメート皮膜と同等以上の耐食性を得ることが可能となる。更にこの保護皮膜上にコーティング皮膜を形成することにより大幅に耐食性を向上させることが可能になる。

【0052】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。試験片は適当な前処理(脱脂、脱スマットなど)を行った後、以下に示すそれぞれの処理を行った。

実施例1

亜鉛12g/L、水酸化ナトリウム130g/L、グルコン酸ソーダ0.1g/L、エチレンジアミンとエピク

ロルヒドリンの反応物を5%とイミダゾールとエピクロロヒドリンの反応物5%を含む水溶液4mL/Lが含まれためっき液で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を酢酸クロム(III)25g/L、75%リン酸30g/Lを含み、アンモニアでpHを3に調整した液に30秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は168時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は624時間であった。

【0053】実施例2

亜鉛12g/L、水酸化ナトリウム130g/L、「MIRAPOL100」2.5g/L、バニリン50mg/Lが含まれためっき浴で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を酢酸クロム(III)25g/L、75%リン酸30g/Lを含み、アンモニアでpHを3に調整した液に30秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は168時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は600時間であった。

【0054】実施例3

亜鉛8g/L、水酸化カリウム130g/L、「MIRAPOL100」2.5g/L、バニリン50mg/Lが含まれためっき浴で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を酢酸クロム(III)25g/L、75%リン酸30g/Lを含み、アンモニアでpHを3に調整した液に30秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は192時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は648時間であった。

【0055】実施例4

亜鉛8g/L、水酸化ナトリウム100g/L、「MIRAPOL550」2.5g/L、バニリン45mg/Lが含まれためっき浴で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硝酸クロム(III)15g/L、塩化コバルト1g/L、次亜リン酸20g/L、60%硝酸18g/Lを含み、アンモニアでpHを2.5に調整した液に45秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1)一枚はそのまま、(2)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソ

ーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は(1)は216時間、(2)は624時間、(3)は288時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は(1)は720時間、(2)は1920時間、(3)1512時間であった。

【0056】実施例5

亜鉛8g/L、水酸化ナトリウム100g/L、「MIRAPOL550」2.5g/L、バニリン45mg/Lが含まれためっき浴で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硝酸クロム(III)15g/L、コロイダルシリカ(SI-550、触媒化成(株)製)5g/L、次亜リン酸20g/L、60%硝酸18g/Lを含み、アンモニアでpHを2.5に調整した液に45秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1)一枚はそのまま、(2)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は(1)は216時間、(2)は624時間、(3)は264時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は(1)は696時間、(2)は1920時間、(3)は1488時間であった。

【0057】実施例6

亜鉛8g/L、水酸化ナトリウム100g/L、「MIRAPOL550」2.5g/L、バニリン45mg/Lが含まれためっき浴で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硝酸クロム(III)15g/L、次亜リン酸20g/L、60%硝酸18g/L、アデカカチオエースPD-50(旭電化(株)製)0.5g/Lを含み、アンモニアでpHを2.5に調整した液に45秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1)一枚はそのまま、(2)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷をつけ

た後、それぞれを塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は (1) は216時間、(2) は600時間、(3) は288時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は (1) は672時間、(2) は1896時間、(3) は1536時間であった。

【0058】実施例7

亜鉛12g/L、水酸化ナトリウム130g/L、三号ケイ酸ソーダ30g/L、「MIRAPOL550」3g/L、アニスアルデヒド30mg/Lが含まれためっき浴で試験片 (SPCC、50×100mm、厚さ1mm) にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硝酸クロム (III) 30g/L、75%リン酸40g/Lを含み、水酸化ナトリウムでpHを1.5に調整した液に30秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1) 一枚はそのまま、(2) 一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3) 一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は (1) は216時間、(2) は624時間、(3) は240時間であった。また、鉄素地の錆である赤錆発生時間は (1) は720時間、(2) は1944時間、(3) は1464時間であった。

【0059】実施例8

亜鉛18g/L、水酸化ナトリウム150g/L、三号ケイ酸ソーダ150g/L、構造式(8)のポリマー4g/L、アニスアルデヒド50mg/Lが含まれためっき浴で試験片 (SPCC、50×100mm、厚さ1mm) にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硫酸クロム (III) 35g/L、75%リン酸45g/Lを含み、アンモニアでpHを3に調整した液に60秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は192時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は696時間であった。

【0060】実施例9

亜鉛10g/L、水酸化ナトリウム120g/L、鉄0.01g/L、「MIRAPOL WT」3g/L、バニリン40mg/Lが含まれためっき浴で試験片 (SPCC、50×100mm、厚さ1mm) にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硝酸クロム (III) 10g/L、75%リン酸25g/L、60%硝酸25g/Lを含む水溶液を

アンモニアでpH2.0に調整した処理液に15秒間浸漬したところ、全体に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1) 一枚はそのまま、(2) 一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3) 一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけ、それぞれを塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は (1) は168時間、(2) は648時間、(3) は240時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は (1) は600時間、(2) は1992時間、(3) は1392時間であった。

【0061】実施例10

亜鉛7g/L、水酸化カリウム120g/L、鉄0.01g/L、「MIRAPOL WT」3g/L、バニリン40mg/Lが含まれためっき浴で試験片 (SPCC、50×100mm、厚さ1mm) にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硝酸クロム (III) 10g/L、75%リン酸25g/L、60%硝酸25g/Lを含む水溶液をアンモニアでpH2.0に調整した処理液に15秒間浸漬したところ、全体に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1) 一枚はそのまま、(2) 一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3) 一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は (1) は168時間、(2) は672時間、(3) は216時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は (1) は624時間、(2) は2016時間、(3) は1392時間であった。

【0062】実施例11

めっき浴中の鉄の代わりにコバルトを0.01g/L含む以外は実施例10と全く同様の処理を行ったところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1) 一枚はそのまま、(2) 一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3) 一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけ、それぞれを塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は

(1)は168時間、(2)は696時間、(3)は264時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は(1)は600時間、(2)は2064時間、(3)は1440時間であった。

【0063】実施例12

亜鉛7g/L、水酸化ナトリウム90g/L、鉄0.01g/L、構造式(6)のポリマー4g/L、エチルパニリン30mg/Lが含まれためっき浴で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片をモリブデン酸アンモン3g/L、硝酸クロム(III)5g/L、75%リン酸15g/L、60%硝酸5g/Lを含む水溶液をアンモニアでpH2.0に調整した処理液に15秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は192時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は720時間であった。

【0064】実施例13

めっき浴中の鉄の代わりにニッケルを0.01g/L含む以外は実施例12と全く同様の処理を行ったところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1)一枚はそのまま、(2)一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3)一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけ、それぞれを塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は(1)は192時間、(2)は696時間、(3)は216時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は(1)は720時間、(2)は2088時間、(3)は1440時間であった。

【0065】実施例14

亜鉛10g/L、水酸化ナトリウム120g/L、三号ケイ酸ソーダ50g/L、鉄0.04g/L、「MIRAPOL AD-1」4g/L、ヘリオトロピン50mg/Lが含まれためっき浴で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硫酸クロム(III)15g/L、亜リン酸20g/L、60%硝酸25g/Lを含む水溶液をアンモニアでpH2.0に調整した処理液に60秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1)一枚はそのまま、(2)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3)

一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は(1)は216時間、(2)は648時間、(3)は288時間であり、鉄の錆である赤錆発生時間は(1)は720時間、(2)は2064時間、(3)は1512時間であった。

【0066】実施例15

めっき浴中の鉄の代わりにコバルトを0.06g/L含む以外は実施例14と全く同様の処理を行ったところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1)一枚はそのまま、(2)一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3)一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は(1)は216時間、(2)は720時間、(3)は264時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は(1)は720時間、(2)は2088時間、(3)は1464時間であった。

【0067】実施例16

亜鉛15g/L、水酸化ナトリウム150g/L、三号ケイ酸ソーダ150g/L、鉄0.1g/L、「MIRAPOL WT」4g/L、アニスアルデヒド40mg/Lが含まれためっき浴で試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硫酸(III)クロム20g/L、次亜リン酸25g/L、60%硝酸10g/Lを含む水溶液をカ性ソーダでpH2.5に調整した処理液に45秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1)一枚はそのまま、(2)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は(1)は240時間、(2)は744時間、(3)は240時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は(1)は744時間、(2)は2136時間、(3)は1488時間であった。

【0068】実施例17

亜鉛15g/L、水酸化ナトリウム150g/L、三号ケイ酸ソーダ150g/L、鉄0.1g/L、「MIRAPOL WT」4g/L、アニスアルデヒド40mg/Lが含まれためっき浴で試験片（SPCC、50×100mm、厚さ1mm）にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硫酸クロム（III）20g/L、塩化コバルト1g/L、次亜リン酸25g/L、60%硝酸10g/L、を含む水溶液をカ性ソーダでpH2.5に調整した処理液に45秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、

（1）一枚はそのまま、（2）一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、（3）一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験（JIS Z 2371）に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は（1）は312時間、

（2）は840時間、（3）は288時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は（1）は816時間であり、（2）は2256時間、（3）は1512時間であった。

【0069】実施例18

亜鉛15g/L、水酸化ナトリウム150g/L、三号ケイ酸ソーダ150g/L、鉄0.1g/L、「MIRAPOL WT」4g/L、アニスアルデヒド40mg/Lが含まれためっき浴で試験片（SPCC、50×100mm、厚さ1mm）にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硫酸クロム（III）20g/L、次亜リン酸25g/L、60%硝酸10g/L、コロイダルシリカ（SI-550、触媒化成（株）製）5g/Lを含む水溶液をカ性ソーダでpH2.5に調整した処理液に45秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、（1）一枚はそのまま、（2）一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、（3）一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけた後、それぞれを塩水噴霧試験（JIS Z 2371）に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は（1）は312時間、（2）は840時間、（3）は288時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は（1）は840時間、（2）は2280時間、（3）は1512時間であった。

【0070】実施例19

亜鉛15g/L、水酸化ナトリウム150g/L、三号ケイ酸ソーダ150g/L、鉄0.1g/L、「MIR

APOL WT」4g/L、アニスアルデヒド40mg/Lが含まれためっき浴で試験片（SPCC、50×100mm、厚さ1mm）にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硫酸クロム（III）20g/L、次亜リン酸25g/L、60%硝酸10g/L、アデカチオエースPD-50（旭電化（株）製）0.5g/Lを含む水溶液をカ性ソーダでpH2.5に調整した処理液に45秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、（1）一枚はそのまま、（2）一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施し、（3）一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地にまで達する傷をつけ、それぞれを塩水噴霧試験（JIS Z 2371）に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は（1）は312時間、（2）は960時間、（3）は312時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は（1）は816時間であり、（2）は2400時間、（3）は1584時間であった。

【0071】実施例20

亜鉛8g/L、カ性ソーダ120g/L、グルコン酸ソーダ35g/L、鉄0.06g/L、コバルト0.04g/L、「MIRAPOL 100」5g/L、バニリン40mg/Lが含まれためっき液で試験片（SPCC、50×100mm、厚さ1mm）にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっきを施した試験片を硝酸クロム（III）15g/L、塩化コバルト1g/L、次亜リン酸20g/L、60%硝酸18g/Lを含み、アンモニアでpHを2.5に調整した液に45秒間浸漬したところ、均一な干渉色を有する処理外観を得た。この試験片二枚にコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、一枚はそのまま、もう一枚は試験片の対角線上にカッターナイフにて素地にまで達する傷をつけて塩水噴霧試験（JIS Z 2371）に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は前者は984時間、後者は312時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は前者は2520時間、後者は1560時間であった。

【0072】実施例21

亜鉛20g/L、カ性ソーダ150g/L、酒石酸50g/L、鉄0.45g/L、ジメチルアミンとエピクロルヒドリンの反応物10%、N-メチルピペラジン10%、イミダゾールとエピクロルヒドリンの反応物5%を含む水溶液8mL/L、ヘリオトロピン2%、バニリン1%を含む水溶液2mL/Lが含まれためっき液で試験片（SPCC、50×100mm、厚さ1mm）にめっきを行った。2A/dm²で電解し、膜厚8μmのめっ

きを施した試験片を硫酸クロム(III) 10 g/L、75%リン酸30 g/L、67.5%硝酸5 g/Lを含み、アンモニア水でpHを1.5に調整した処理液に90秒間浸漬したところ、均一な黒色を有する処理外観を得た。この試験片を二枚作製し、一枚はそのまま、もう一枚はコロイダルシリカ20%、アクリル樹脂10%、ブチルセルソルブ3%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ亜鉛の錆である白錆発生時間は前者は312時間、後者は1128時間であり、鉄素地の錆である赤錆は前者は720時間、後者は3504時間であった。

【0073】実施例22

亜鉛17 g/L、カ性ソーダ140 g/L、トリエタノールアミン35 g/L、鉄0.4 g/L、「MIRAPOL 100」5 g/L、バニリン40 mg/Lが含まれためっき液で試験片(SPCC、50×100 mm、厚さ1 mm)にめっきを行った。2 A/dm²で電解し、膜厚8 μmのめっきを施した試験片を硝酸クロム(III) 15 g/L、塩化コバルト1 g/L、次亜リン酸20 g/L、60%硝酸18 g/Lを含み、アンモニアでpHを2.5に調整した液に45秒間浸漬したところ、均一な黒色を有する処理外観を得た。この試験片を三枚作製し、(1)一枚はそのまま、(2)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施し、(3)一枚はコロイダルシリカ20%、カ性ソーダ1%を含むコーティング液にてコーティングを施した後、試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷をつけた上で、それぞれを塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は、(1)は288時間、(2)は1008時間、(3)は288時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は(1)は672時間、

(2)は3264時間、(3)は1488時間であった。

【0074】実施例23

亜鉛20 g/L、塩化アンモニウム180 g/L、β-ナフトールエチレンオキシド付加物20%、エチレンジアミンプロピオンオキシド付加物10%、ベンザルアセトン0.5%を含む水溶液25 mL/Lが含まれためっき液で試験片(SPCC、50×100 mm、厚さ1 mm)にめっきを行った。2 A/dm²で電解し、膜厚8 μmのめっきを施した試験片を酢酸クロム(III) 25 g/L、75%リン酸30 g/Lを含み、アンモニアでpHを3に調整した液に30秒間浸漬したところ、全面に均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片を塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、亜鉛の錆である白錆発生時間は144時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は576時間であった。

【0075】実施例24

亜鉛15 g/L、水酸化ナトリウム150 g/L、三号ケイ酸ソーダ150 g/L、鉄0.03 g/L、ニッケル0.02 g/L、「MIRAPOL WT」4 g/L、アニスアルデヒド40 mg/Lが含まれためっき浴でハルセル試験を行った。2 Aで15分間電解した試験片を硫酸クロム(III) 20 g/L、次亜リン酸25 g/L、60%硝酸10 g/Lを含む水溶液をカ性ソーダでpH2.5に調整した処理液に45秒間浸漬したところ、高電流密度部から低電流密度部まで均一な干渉色を有する、光沢のある処理外観を得た。この試験片の0.1、0.5、1、2、3、5、10 A/dm²相当部分の膜厚を測定したところ、表1の本発明の欄の分布を得た。

【0076】

【表1】

添加剤	電流密度 (A/dm ²)						
	0.1	0.5	1	2	3	5	10
本発明	0.8	1.4	1.8	3.8	4.5	5.2	6.9
比較例7	×	×	1.0	2.8	6.3	10.2	20.5

×：鉄素地がむき出しになった (めっき膜厚 0 μm)

【0077】尚、ハルセル試験とは陽極に対して陰極を斜めに配置し電解を行うことにより、陰極上に電流密度の勾配を発生させる試験方法であり、これにより電流密度とめっきの質(めっき外観や膜厚等)の関係を知らることができるものである。

【0078】比較例1

膜厚50 μmの溶融亜鉛めっきを施した試験片(SPCC、50×100 mm、厚さ1 mm)を酢酸クロム(III) 25 g/L、75%リン酸30 g/Lを含み、アンモニアでpHを3に調整した液に30秒間浸漬したところ、干渉色が薄く、光沢の少ない処理外観を得た。この

試験片を二枚作製し、一枚はそのまま、もう一枚は試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷を付けた上で塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ亜鉛の錆である白錆発生時間は前者は48時間、後者は24時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は前者は432時間、後者は312時間であった。

【0079】比較例2

膜厚50 μmの溶融亜鉛めっきを施した試験片(SPCC、50×100 mm、厚さ1 mm)を、硝酸クロム(III) 15 g/L、次亜リン酸20 g/L、60%硝

酸18g/Lを含み、アンモニアでpHを2.5に調整した液に45秒間浸漬したところ、干渉色が薄く光沢の少ない処理外観を得た。この試験片を二枚作製し、一枚はそのまま、もう一枚は試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷を付けた上で塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ亜鉛の錆である白錆発生時間は前者は48時間、後者は24時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は前者は480時間、後者は288時間であった。

【0080】比較例3

膜厚50μmの溶融亜鉛めっきを施した試験片(SPC C、50×100mm、厚さ1mm)を、硫酸クロム(III)35g/L、75%リン酸45g/Lを含み、アンモニアでpHを3に調整した液に60秒間浸漬したところ、干渉色が薄く、光沢の少ない処理外観を得た。この試験片を二枚作製し、一枚はそのまま、もう一枚は試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷を付けた上で塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ亜鉛の錆である白錆発生時間は前者は48時間、後者は24時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は前者は480時間、後者は312時間であった。

【0081】比較例4

50μmの溶融亜鉛めっきを施した試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)を、有色クロメート処理液(クロム酸(VI)3g/L、硝酸1g/L、硫酸0.3g/Lを含む)に15秒間浸漬したところ、干渉色と光沢のある処理外観を得た。この試験片を二枚作製し、一枚はそのまま、もう一枚は試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷を付けた上で塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ亜鉛の錆である白錆発生時間は前者は96時間、後者は48時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は前者は600時間、後者は336時間であった。

【0082】比較例5

膜厚50μmの合金化溶融亜鉛めっきを施した試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)をモリブデン酸アンモン3g/L、硝酸クロム(III)5g/L、75%リン酸15g/L、60%硝酸5g/Lを含

む水溶液をアンモニアでpH2.0に調整した処理液に15秒間浸漬したところ、干渉色が無く、光沢の少ない処理外観を得た。この試験片を二枚作製し、一枚はそのまま、もう一枚は試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷を付けた上で塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ亜鉛の錆である白錆発生時間は前者は48時間後者は24時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は前者は504時間、後者は240時間であった。

【0083】比較例6

膜厚50μmの合金化溶融亜鉛めっきを施した試験片(SPCC、50×100mm、厚さ1mm)を有色クロメート処理液(クロム酸(VI)3g/L、硝酸1g/L、硫酸0.3g/Lを含む)に15秒間浸漬したところ、干渉色はあるが、光沢の少ない処理外観を得た。この試験片を二枚作製し、一枚はそのまま、もう一枚は試験片の対角線上にカッターナイフにて鉄素地に達する傷を付けた上で塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ亜鉛の錆である白錆発生時間は前者は144時間、後者は72時間であり、鉄素地の錆である赤錆発生時間は前者は576時間、後者は336時間であった。

【0084】比較例7

ほうふっ化亜鉛を300g/L、ほうふっ化アンモニウムを35g/L、添加剤として甘草1g/Lを含むめっき液を用いハルセル試験を行った。2Aで15分間電解した試験片を硫酸クロム20g/L、次亜リン酸25g/L、60%硝酸10g/Lを含む水溶液をカ性ソーダでpH2.5に調整した処理液に45秒間浸漬したところ、高電部から中電部にかけては無光沢でやや干渉色のある処理外観を得たが低電部にはめっきが析出せず、鉄素地がむき出しになった。この試験片を塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に投入したところ、高電部から中電部までのめっきが析出した部分の白錆発生時間は24時間であった。また、低電部のめっきが析出しなかった部分は投入直後に鉄の錆である赤錆が発生した。また、0.1、0.5、1、2、3、5、10A/dm²相当部分の膜厚を測定したところ、表1の比較例7の欄の分布を得た。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C25D 3/56

識別記号

FI

C25D 3/56

テマード(参考)

Z

F ターム(参考) 4K023 AA15 AB29 BA06 BA08 CA09
CB03 CB04 CB05 CB11 CB14
CB16 CB32 CB33 CB42 DA04
DA06
4K026 AA02 AA07 AA12 AA22 BA01
BA08 BA12 BB08 BB10 CA13
CA18 CA19 CA26 CA27 CA28
CA29 CA30 CA31 CA32 CA33
CA37 CA38 EB04 EB08
4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA14
BA15 BA21 BB03 BB04 BC02
CA16 CA18 CA53